

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-201567

(43)Date of publication of application : 19.07.2002

(51)Int.Cl.

D06M 15/248

B32B 5/16

D06M 11/46

D06M 15/643

(21)Application number : 2000-400412

(71)Applicant : MIYA SHOZO

(22)Date of filing : 28.12.2000

(72)Inventor : MIYA SHOZO

## (54) ANTIFOULING SHEET AND SEWN MATERIAL THEREOF

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an antifouling sheet excellent in antifouling property and weather resistance and having high endurance of a joining part of a sewn material, and sewn material thereof.

SOLUTION: This antifouling sheet is obtained by forming an intermediate layer containing a vinyl chloride-based resin on at least one surface of a fiber fabric (which may be impregnated or undercoated with a vinyl chloride-based resin), forming a photocatalyst layer containing photocatalyst particles [e.g. TiO<sub>2</sub> particles] thereon, and as necessary providing an adhesion-protecting layer and/or a plasticizer transfer-preventing layer between the intermediate layer and the photocatalyst layer, and wholly has a  $\leq 10\%$  light transmittance.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-201567  
(P2002-201567A)

(43) 公開日 平成14年7月19日 (2002.7.19)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	キーワード (参考)
D 0 6 M 15/248		D 0 6 M 15/248	4 F 1 0 0
B 3 2 B 5/16		B 3 2 B 5/16	4 L 0 3 1
D 0 6 M 11/46		D 0 6 M 15/643	4 L 0 3 3
15/643		11/12	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2000-400412(P2000-400412)

(22) 出願日 平成12年12月28日 (2000.12.28)

(71) 出願人 501004615

宮 正蔵

千葉県富津市佐貫247

(72) 発明者 宮 正蔵

千葉県富津市佐貫247

(74) 代理人 100070792

弁理士 内田 幸男

Fターム(参考) 4F100 AK15B AK15C AK52E BA03  
BA04 BA05 BA06 BA07 BA10A  
BA10D BA10E DG11A GB90  
JL06 JL08D JL08E JN02  
4L031 AB31 BA09 BA33 DA00 DA19  
4L033 AB04 AC03 AC04 CA15 CA59  
DA06

(54) 【発明の名称】 防汚性シート及びその縫合物

(57) 【要約】

【課題】 防汚性・耐候性に優れ、縫合物接合部の耐久性の高い防汚性シート及びその縫合物の提供。

【解決手段】 繊維布帛（塩化ビニル系樹脂による含浸又は下塗り可）の少なくとも1面上に、塩化ビニル系樹脂を含む中間層を形成し、その上に、光触媒粒子（例えばTiO<sub>2</sub>粒子）を含む光触媒層を形成し、必要により中間層と光触媒層との間に接着保護層及び／又は可塑剤移行防止層を設け、全体として10%以下の光線透過率を有する防汚性シート。

**【特許請求の範囲】**

【請求項1】 繊維布帛を含む基布と、前記基布の少なくとも1面上に形成され、塩化ビニル系樹脂を含む中間層と、前記中間層上に形成され、かつ光触媒粒子を含む光触媒層とを有し、全体として、10%以下の光線透過率（JISK7105-1981による）を有する、ことを特徴とする防汚性シート。

【請求項2】 前記中間層と前記光触媒層との間に形成され、かつポリシロキサン樹脂と、アクリルシリコン樹脂との混合物を含む接着保護層をさらに有する、請求項1に記載の防汚性シート。

【請求項3】 前記中間層と、前記接着保護層との間及び／又は前記接着保護層と前記光触媒層との間に、前記塩化ビニル系樹脂に含まれる可塑剤の移行を防止する可塑剤移行防止層がさらに形成されている、請求項2に記載の防汚性シート。

【請求項4】 前記基布が、前記繊維布帛に含浸された塩化ビニル系樹脂をさらに含む、請求項1～3のいずれか1項に記載の防汚性シート。

【請求項5】 前記中間層が、前記塩化ビニル系樹脂に混合された光線不透過顔料をさらに含む、請求項1～4のいずれか1項に記載の防汚性シート。

【請求項6】 請求項1～5のいずれか1項に記載の防汚性シートの複数枚が、それぞれの光触媒層面を表側面として、配列され、互に隣接する一方の表側面の一部上に、他方の裏側面の一部が接するように重ね合わされ、この重ね合わせ部において、接着縫合されている、ことを特徴とする防水性シート縫合物。

【請求項7】 前記重ね合わせ部が、加熱溶融接着又は高周波溶融接着されている、請求項6に記載の防水性シート縫合物。

【請求項8】 前記重ね合わせ部が、接着剤を介して接着されている、請求項6に記載の防水性シート縫合物。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、防汚性シート及びその縫製物に関し、特に、塩化ビニル系樹脂を基布層と、光触媒層との間に含む防汚性シート及びその縫製物に関するものである。本発明の防汚性シート及びその縫製物は、中型及び大型テント、テント倉庫、トラック用幌看板用バックリットなどの産業資材用膜材として有用なものである。

**【0002】**

【従来の技術】従来、産業用資材用途の塩化ビニル系樹脂シートは、例えば、繊維布帛を含む基布の片面又は両面に塩化ビニル系樹脂層が被覆されている柔軟なシートであって、中型及び大型テント、テント倉庫、トラック用の幌、看板用バックリットなどに広く使用されている。このような塩化ビニル系樹脂シートは、加工性、経済性、防炎性等の点において、塩化ビニル系樹脂に固有

の長所を発揮するものであるが、一方、上記の用途において、長期間屋外に曝露されるため、塩化ビニル系樹脂中に配合される安定剤等について、十分に吟味がなされたものが使用された場合であっても、長年月の間に次第に樹脂が分解、劣化し、また可塑剤が表面に移行して、表面が次第に粘着性を示すようになり、またその粘着性表面上に塵埃等が付着して汚染される等の重大な欠点を生じていた。

【0003】このような欠点を改善する方法として、塩化ビニル系樹脂層の表面に有機溶剤に溶解されたアクリル系樹脂をコーティングし乾燥固化して、アクリル樹脂被覆層を形成する方法が提案されている。この方法は、コーティング用樹脂液の有機溶剤中に塩化ビニル系樹脂層中の可塑剤が溶け出し、及び／又は可塑剤がアクリル樹脂被覆層中に移行するためにその防汚効果は十分ではないという問題点を有していた。

【0004】そこで、塩化ビニル系樹脂層の表面に光触媒層をコーティングして形成し、それにより汚れを分解除去する方法も提案されている（例えば、WO97-134）。また、テント膜材の表面上に、接着層を介して光触媒層を形成し、光触媒作用を利用して防汚、抗菌、防霉性を付与する方法も提案されている（特開平10-237769）。これらのテント膜材を接合するには、一般には光触媒層が形成された面を表側面として配置し、それらが、互に隣接する部分において一定幅をもって重ね合わせ、この重ね合わせた部分を融着、接着又はミシン縫製する接合方法が実施されている。この場合、接合自体が適切であったとしても、融着の場合は接合部において隣接する一方の膜材の光触媒層が他方の膜材の樹脂層に接触する状態が生じ、また接着の場合は接合部において隣接する一方の膜材の光触媒層が接着剤に接触する状態が生じ、さらにミシン縫製の場合は、接合部において隣接する一方の膜材の光触媒層が縫い糸に接触する状態が生じ、経時的に光触媒層の受容する紫外線エネルギーによる酸化・還元反応により、光触媒層に接触している他方の膜材の樹脂、接着剤又はミシン縫い糸を劣化させ、接合部の強度が低下するという問題があった。

【0005】また、上記接合部劣化の問題を解決する方法として、光触媒層の接合予定部分を予め除去しておいて、この除去部分に接合する方法も提案されている。

（特開平11-300833）この方法では光触媒層の所望部分のみを精度良く除去する作業が難しく煩雑であり、光触媒層の除去が不十分である場合には、接合部の経時的強度低下の原因となり、また除去が過剰な場合は、接合部の初期強度低下の原因となるなどの問題があった。また、この方法では、任意の形状の接合には対応しにくいという問題もあった。

**【0006】**

【発明が解決しようとする課題】本発明は、表面に光触媒層を有する防汚性シートにおいて、優れた防汚性と耐

候性とを具備しているだけでなく、長期間使用の場合でも、接合部の耐久性に優れた縫合物を作製することができる防汚性シート及びその縫合物を提供しようとするものである。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の防汚性シートは、繊維布帛を含む基布と、前記基布の少なくとも1面に形成され、塩化ビニル系樹脂を含む中間層と、前記中間層上に形成され、かつ光触媒粒子を含む光触媒層とを有し、全体として、10%以下の光線透過率(JIS K7105-1981による)を有する、ことを特徴とするものである。本発明の防汚性シートにおいて、前記中間層と前記光触媒層との間に形成され、かつポリシロキサン樹脂と、アクリルシリコン樹脂との混合物を含む接着保護層をさらに有することが好ましい。本発明の防汚性シートにおいて、前記中間層と、前記光触媒層との間及び／又は前記中間層と前記接着保護層との間に、前記塩化ビニル系樹脂に含まれる可塑剤の移行を防止する可塑剤移行防止層がさらに形成されていることが好ましい。本発明の防汚性シートにおいて、前記基布が、前記繊維布帛に含浸された塩化ビニル系樹脂をさらに含むことが好ましい。本発明の防汚性シートにおいて、前記中間層が、前記塩化ビニル系樹脂に混合された光線不透過顔料をさらに含むことが好ましい。本発明の防汚性シート縫合物は、請求項1～5のいずれか1項に記載の防汚性シートの複数枚が、それぞれの光触媒層面を表側面として、配列され、互に隣接する一方の表側面の一部上に、他方の裏側面の一部が接するように重ね合わせられ、この重ね合わせ部において、接着縫合されている、ことを特徴とするものである。本発明の防水性シート縫合物において、前記重ね合わせ部が、加熱溶融接着又は高周波溶融接着されていてもよい。本発明の防水性シート縫合物において、前記重ね合わせ部が、接着剤を介して接着されていてもよい。

#### 【0008】

【発明の実施の形態】本発明の防汚シートは、(1)繊維布帛を含む基布と、(2)前記基布の少なくとも1面に形成され、塩化ビニル系樹脂を含む中間層と、(3)前記中間層上に形成され、光触媒粒子を含む光触媒層と、必要に応じて、(4)中間層と光触媒層との間に形成され、ポリシロキサン樹脂とアクリルシリコン樹脂との混合物を含む接着保護層、或は(5)中間層と光触媒層との間及び／又は中間層と接着保護層との間に、前記塩化ビニル系樹脂に含まれる可塑剤の移行を防止する可塑剤移行防止層、を有するものである。

【0009】本発明の防汚性シートに用いられる基布用繊維布帛は、天然繊維、例えば、木綿、麻など、無機繊維、例えば、ガラス繊維、カーボン繊維、金属繊維など、再生繊維、例えば、ビスコースレーヨン、キュプラなど、半合成繊維、例えば、ジー及びトリセテート

繊維など、及び合成繊維、例えば、ポリアミド(ナイロン6、ナイロン66等)繊維、ポリエステル(ポリエチレンテレフタレート等)繊維、芳香族ポリアミド繊維、アクリル繊維、ポリ塩化ビニル繊維、ポリオレフィン繊維など、から選ばれる少なくとも1種類からなるものである。繊維布帛中の繊維は、短繊維紡績糸条、長繊維糸条、スプリットヤーン、テープヤーンなどのいずれの形状のものであってもよく、また繊維布帛は、織物、編物、不織布又はこれらの複合布のいずれであっててもよい。一般には、本発明の防汚性シートに用いられる基布用繊維はポリエステル繊維であるのが好ましく、この繊維は長繊維(フィラメント)の形状にあるのが好ましく、かつ平織布を形成しているのが好ましい。

【0010】本発明の防汚性シートに用いられる基布は、前記繊維布帛に塩化ビニル系樹脂を含浸したものであってもよい。この含浸用塩化ビニル系樹脂は、塩化ビニル重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-アクリル酸エステル共重合体、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体などであり、これらを単独あるいは2種以上を混合したものに、可塑剤、安定剤、充填剤、防炎剤、紫外線吸収剤、顔料などの添加剤を混合したものから選ぶことができる。基布用繊維布帛に含浸される塩化ビニル系樹脂の量は、繊維布帛の重量に対し、10～100重量%であることが好ましく、含浸された、塩化ビニル系樹脂は、基布と中間層との接着強度を向上させるとともにシートの光線透過率の均一性を向上させるなどの効果を発揮する。塩化ビニル系樹脂の含浸には、ディッピング法、スプレー法、コーティング法などを用いることができる。また、基布は、繊維布帛上に塩化ビニル系樹脂により形成された下塗り層を有していてもよい。

【0011】本発明において、繊維性基布の少なくとも1面に形成される中間層用塩化ビニル系樹脂は、塩化ビニル重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-アクリル酸エステル共重合体、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体などであり、これらを単独あるいは2種以上を混合したものに、可塑剤、安定剤、充填剤、防炎剤、紫外線吸収剤、顔料などの添加剤を混合したものから選ぶことができる。

【0012】本発明の中間層用塩化ビニル系樹脂に混合される光線不透過顔料としては、有機系顔料及び／または無機系顔料が使用されるが、光触媒層の光触媒活性による変退色を防止するには、無機系顔料を用いることが好ましい。無機系顔料としては、酸化亜鉛(亜鉛華)、酸化チタン(ルチル型、アナターゼ型)、三酸化アンチモン、酸化鉄(鉄黒、べんがら)、黄色酸化鉄、フェロシアン化鉄(紺青)、紺青と黄鉛との混合物(ジungkグリーン)、酸化鉛(鉛丹)、酸化クロム、酸化ジルコニウム、酸化コバルトと酸化アルミニウムの複合物(コバルトブルー)、酸化コバルトと酸化錫と酸化マグネシウ

ムとの複合物（セルリアンブルー）、酸化コバルトと酸化リチウムと五酸化リンの複合物（コバルトバイオレット）、酸化コバルトと酸化亜鉛と酸化マグネシウムとの複合物（コバルトグリーン）、リン酸コバルト（コバルトバイオレット）、リン酸マンガン（マンガン紫）などの金属酸化物、硫化亜鉛と硫酸バリウムの複合物（リトポン）、硫化カルシウム、硫化ストロンチウム、硫化亜鉛、硫化亜鉛カドミウム、硫化カドミウム（カドミウムイエロー）、硫化カドミウムと硫化水銀との複合物（カドミウムマーキュリーレッド）、硫化水銀（銀朱）、硫化カドミウムとセレンウム-カドミウムの複合物（カドミウムレッド、カドミウムオレンジ、カドミウムイエロー）、硫化アンチモンと三酸化アンチモンの複合物（アンチモン朱）、などの金属硫化物、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、硫酸鉛、塩基性硫酸鉛などの金属硫化物、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸鉛と水銀化鉛の複合物（鉛白）などの金属炭酸化物、水酸化アルミニウム（アルミナホワイト）、水酸化アルミニウムと硫酸カルシウムの複合物（サチン白）、水酸化アルミニウムと硫酸バリウムの複合物（グロスホワイト）、クロム酸水和物（ピリジアン）などの金属水酸化物、クロム酸鉛（黄鉛）、クロム酸亜鉛（亜鉛黄）、クロム酸バリウム、クロム酸鉛と酸化鉛の複合物（赤口黄鉛）、クロム酸鉛とモリブデン酸鉛と硫酸鉛との複合物（クロムバーミリオン）などのクロム酸金属塩、モリブデン酸鉛と硫酸鉛の複合物（モリブデンレッド）、紺青と黄鉛との混合物（クロムグリーン）、スピネル型（ $\text{XY}_2\text{O}_4$ ）構造酸化物、その他カーボンブラック、チタンブラック、アセチレンブラック、黒鉛、シリカ、ホワイトカーボン、ケイ藻土、タルク、クレイ、アルミニウム粉顔料、ブロンズ粉、ニッケル粉、ステンレス粉、パール顔料などを目的に応じて、これらの無機系顔料の1種または、2種以上を組み合わせ着色使用することができる。また、これらの無機系顔料の混合率は、目的とする光線透過率に応じて適宜に設定することができ、特に制限はないが、3～30重量%であることが好ましい。混合率が3重量%未満では、着色性に劣り隠蔽性が低下し10%以下の光線透過率を得られない場合があり、またそれが30重量%を超えると、樹脂強度が低くなり摩耗強さが低下することもある。

【0013】本発明の中間層用塩化ビニル系樹脂に含有される可塑剤としては、汎用のフタル酸エステル系可塑剤を使用することができる。前記フタル酸エステル系可塑剤としては、ジブチルフタレート、ジエチルフタレート、ジヘプチルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、ジ-n-オクチルフタレート、ジノリルフタレート、ジイソデシルフタレート、ジトリデシルフタレート、ブチルベンジルフタレートなどが使用される。また、本発明の防汚性シートの防汚性を更に向上させるには、可塑剤として特定の液状可塑剤及び／又は高分子量

可塑剤が用いられることが好ましい。上記液状可塑剤は、ポリエステル系可塑剤、トリメリット酸エステル系可塑剤及びピロメリット酸エステル系可塑剤から選ばれた少なくとも1種類からなるものであることが好ましい。また上記高分子量可塑剤としては、エチレン-酢酸ビニル-酸化炭素三元共重合体、及びエチレン-アクリル酸エステル-酸化炭素三元共重合体から選ばれた少なくとも1種類からなるものであることが好ましい。

【0014】本発明の防汚性シートにおいて、塩化ビニル系樹脂含有中間層は、塗布法、トッピング法、フィルム貼着法などにより形成することができ、またその塗布量は、 $50 \sim 500 \text{ g/m}^2$ であることが好ましく、より好ましくは $100 \sim 300 \text{ g/m}^2$ である。この塗布量が $50 \text{ g/m}^2$ 未満では、得られる防汚性シートの融着縫合性、防水性、耐候性及び耐摩耗性などが不十分になることがあり、またそれが $500 \text{ g/m}^2$ をこえると、シートとしての重量が重くなり、取扱い性が悪くなるなどの不都合を生ずることがある。

【0015】本発明の防汚性シートにおいて、中間層の上に光触媒層を形成するには、光触媒性無機粒子と必要により結着剤とを含む塗布剤を塗布し固化すればよい。このとき、必要により塩化ビニル系樹脂含有中間層と光触媒層との間に、ポリシロキサン樹脂とアクリルシリコン樹脂との混合物により接着保護層を形成してもよい。また、この接着保護層に圧着又は加熱圧着操作を施してもよい。光触媒層は、例えば、光触媒性無機粒子、例えばシリカゾル1～10重量%と有機珪素化合物成分、例えば、モノアルキルトリメトキシシラン又はその加水分解生成物1～10重量%と、及び、酸化チタンゾル1～10重量%とを含む混合液を、前記中間層上に、又は前記接着保護層上に塗布し、乾燥して形成される。モノアルキルトリメトキシシランとしては、例えばメチルトリメトキシシラン、及び／又はメチルトリエトキシシランなどを用いることができる。シリカゾルと、モノアルキルトリメトキシシラン又はその加水分解生成物との混合比率は、重量比で $100/0 \sim 60/40$ であることが好ましく、 $90/10 \sim 50/50$ であることがより好ましい。光触媒性無機粒子ゾルと、前記有機珪素化合物成分との配合において、光触媒性無機材料／有機珪素化合物の重量比が $5/95 \sim 75/25$ であることが好ましく、 $10/90 \sim 65/35$ であることがより好ましい。有機珪素化合物の配合比率が95%を越えると、得られる光触媒層の光触媒活性が不十分となることがあり、またそれが25%未満では中間層又は接着保護層への接着性が不十分となることがある。

【0016】光触媒層中の光触媒性無機粒子としては、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{TiO}_3$ 、 $\text{nH}_2\text{O}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{CdS}$ 、 $\text{GaP}$ 、 $\text{InP}$ 、 $\text{GaAs}$ 、 $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{NbO}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{SiC}$ 、 $\text{SiO}$

2、 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{InPb}$ 、 $\text{RuO}_2$ 、 $\text{CeO}_2$ などの粒子を例示することができ、またこれらの光触媒性無機粒子に $\text{Pt}$ 、 $\text{Rh}$ 、 $\text{RuO}_2$ 、 $\text{Nb}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{NiO}$ などの金属及び金属酸化物を光触媒活性促進剤として添加してもよい。光触媒層中の光触媒性無機粒子の含有量は、多くなるほど触媒無活性が高くなるが、それに伴って接着性が低下するので、光触媒層の合計重量に対し、25～75重量%であることが好ましく、40～60重量%であることがより好ましい。光触媒層の重量は、0.1～5 g/m<sup>2</sup>であることが好ましく、より好ましくは0.5～3 g/m<sup>2</sup>である。この塗布重量が0.1 g/m<sup>2</sup>未満の場合には、得られる光触媒層の光触媒活性が不十分になることがあり、またそれが5 g/m<sup>2</sup>をこえると、光触媒活性がほとんど変わらず、透光性、膜密着性が低下するなどの不都合を生ずることがある。

【0017】また、必要により塩化ビニル系樹脂含有中間層と光触媒層との間又は塩化ビニル系樹脂含有中間層と接着保護層との間に、中間層用塩化ビニル系樹脂に含まれる可塑剤の移行を防止する可塑剤移行防止層を形成してもよい。可塑剤移行防止層を形成することにより、光触媒層に対する塩化ビニル系樹脂層の可塑剤の影響を抑制することができ、このため、光触媒層の表面親水化効果及び汚れ分解効果の低下を防止することができ、光触媒層の本来の防汚効果を確保することができる。

【0018】本発明の防汚性シートにおいて、可塑剤移行防止層を形成するために使用される樹脂としては、合成樹脂、例えば塩化ビニル樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリウレタン樹脂、シリコーン樹脂、フッ素含有重合体樹脂、および塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体など、あるいは天然ゴム又は合成ゴム、例えば、ネオプレン、ハイパロン、ポリニトリルゴム、SBR、ポリイソブチレンゴム、ブチルゴム、ポリブタジエンゴム、EPT、アクリルゴム、ポリウレタンゴム、フッ素含有ゴム、シリコーンゴムなどから選ばれた少なくとも1種類の樹脂を使用してもよい。

【0019】本発明の防汚性シートにおいて、その全体の光線透過率(JIS K7105-1981)は、10%以下に規定される。この光線透過率を上記のように規定することにより、防汚性シートの接合部において光触媒層を除去することなく接合した場合であっても、接合部の光触媒層における紫外線エネルギーによる酸化・還元作用が抑制され、光触媒層と接触している有機物の実質的な劣化が進行せず、経時後においても接合部の初期強度を維持し、それによって接合部の耐久性を向上させることを見出した。一方、防汚性シートの光線透過率が10%を越える場合には、接合部において光触媒層と接触している有機物の劣化が進行し、接合部の強度が経時的に低下する。このため、上記劣化を防止するために

は接合部の光触媒層の除去が必要となり、光触媒層のみを精度良く除去する煩雑で難しい作業が不可欠となる。光線透過率を10%以下にするには充填剤、無機顔料の量や基布の織密度、これらを組み合わせることにより達成出来る。

【0020】本発明の防汚性シートの複数枚を接合してその縫合物を作製することができる。この縫合物において、複数枚の防汚性シートが、それぞれの光触媒層面を表側面として配列され、互に隣接する一方の表側面の一部(例えば側縁部)上に、他方の裏側面の一部(例えば側縁部)が接するように重ね合わされ、この重ね合わせ部において、接着縫合されている。

【0021】本発明の防汚性シート縫合物において、その接合方法は通常融着(熱風融着、熱輻射融着、熱板融着、高周波ウエルダー融着)、接着剤による接着、又はミシン縫製などで実施される。上記融着又は接着の条件を調整することにより、光触媒層や接着保護層が、融着や接着を阻害することを防止することができる。溶着例えば高周波ウエルダー溶着の場合は、隣接する防汚性シートの接合面の間に塩化ビニル系樹脂のフィルム又はウレタン樹脂のフィルムを介在させ、高周波ウエルダーのウエルド部の発熱量を融着可能な量に増大させ、及び/又はギザ刃のウエルドバーを使用し、及び/又はウエルドバーの押圧を融着可能なレベルに調整することにより、融着層において、光触媒層及び接着保護層と、塩化ビニル系樹脂層とが海島状態に混合させると、溶着が可能となる。また、接着剤による接着の場合は、光触媒層や接着保護層を溶解する溶剤(例えばトルロール、THFなど)を含有する接着剤(アクリル系接着剤、ウレタン系接着剤など)を使用することにより、光触媒層や接着保護層の均一性が崩れ、中間層の塩化ビニル系樹脂が接着表面を形成して接着が可能となる。また、エポキシ系接着剤や、シアノアクリレート系接着剤を使用しても接着が可能となる。

【0022】本発明の防汚性シートにおいて、基布の重量は50～300 g/m<sup>2</sup>であることが好ましく、より好ましくは100～200 g/m<sup>2</sup>である。基布用繊維布帛上に下塗り層を形成する場合は、その重量は50～250 g/m<sup>2</sup>であることが好ましく、より好ましくは100～200 g/m<sup>2</sup>である。塩化ビニル系樹脂中間層の重量は前記の通り、50～500 g/m<sup>2</sup>であることが好ましく、より好ましくは100～300 g/m<sup>2</sup>である。可塑剤移行防止層を形成する場合は、その塗布重量は1～200 g/m<sup>2</sup>であることが好ましく、より好ましくは5～100 g/m<sup>2</sup>である。接着保護層を形成する場合は、その塗布重量は0.1～5 g/m<sup>2</sup>であることが好ましく、より好ましくは0.5～3 g/m<sup>2</sup>である。また、光触媒層の塗布重量は、前記の通り0.1～5 g/m<sup>2</sup>であることが好ましく、より好ましくは0.5～3 g/m<sup>2</sup>である。

【0023】本発明者らは、基布の少なくとも1面に、塩化ビニル系樹脂含有中間層を形成し、前記塩化ビニル系樹脂含有中間層の上に、防汚性光触媒層を形成した防汚性シートにおいて、その光線透過率(JIS K7105)を10%以下にすることにより、防汚性シートの接合部において、光触媒層の接合予定部分を予め除去しなくても、光触媒層の紫外線エネルギーによる接合部の酸化・還元反応が抑制され、光触媒層と接触している有機物の実質的な劣化が進行せず、経時的に縫製部の初期の強度を維持し、接合部の耐久性が優れることを確認した。

【0024】

【実施例】本発明を下記実施例により更に説明する。

【0025】下記実施例において、製品の性能評価に用

$\Delta E =$	~5	: ◎	汚れが認められない
	~15	: ○	わずかな汚れが認められる
	~30	: △	汚れが認められる
	30~	: ×	顕著な汚れが認められる

(ロ) 接合部物性

傾斜角30度に設置した接合部試料について、曝露12ヶ月後の接合部の剥離強力及び剪断強力を測定し、曝露前の接合部の剥離強力及び剪断強力に対する保持率

(%)を計算し、接合部物性を下記のように3段階に評価した。

保持率 =	80%以上	: ○
	80%未満50%以上	: △
	50%未満	: ×

【0026】実施例1

1111dtex×1111dtex

22/25.4mm×25/25.4mm、目付:215g/m<sup>2</sup>

この繊維布帛を、ペースト塩化ビニル樹脂を含む下記配合1の樹脂組成物の溶剤希釈液中に浸漬して、布帛中に樹脂組成物液を含浸し、これを絞り、150℃で1分間乾燥した後、185℃で1分間熱処理し、布帛重量に対し145g/m<sup>2</sup>の樹脂付着させて、塩化ビニル系樹脂含浸基布を形成した。

<配合1>:

ペースト塩化ビニル樹脂	100重量部
DOP (可塑剤)	70重量部
エポキシ化大豆油	4重量部
Ba-Zn系安定剤	2重量部
トルエン (溶剤)	20重量部

【0027】次に、ストレート塩化ビニル樹脂を含む、下記配合2の樹脂組成物からなるフィルム(0.16mm厚)をカレンダーで作成し、これを前記樹脂含浸基布の

いられた試験方法は下記の通りである。

(1) 光線透過率測定

供試試料の光線透過率を、日本工業規格JIS K7105-1981に従って測定した。

(2) 屋外曝露試験

予め接合した試料を南向きに、傾斜角30度に設置された曝露台上に配置して、連続屋外曝露試験に供し、試料の防汚性を評価し、また接合部物性を測定した。

(イ) 防汚性

傾斜角30度に設置した試料について、曝露前の試料表面の色を基準とし、それと、曝露12ヶ月後の試料表面の色差 $\Delta E$ を測定し、防汚性を下記のように4段階に評価した。

(1) 基布及び塩化ビニル系樹脂含有中間層の形成

基布用繊維布帛として、下記組織のポリエステルフィラメント平織物を用いた。

両面に貼着して、片面当り200g/m<sup>2</sup>の塩化ビニル系樹脂中間層を形成し、合計重量760g/m<sup>2</sup>の中間層付基体を作製した。

<配合2>:

ストレート塩化ビニル樹脂	100重量部
DOP (可塑剤)	55重量部
エポキシ化大豆油	4重量部
Ba-Zn系安定剤	2重量部
顔料(TiO <sub>2</sub> )	5重量部

【0028】(2) 光触媒層の形成

前記基材上に形成された塩化ビニル系樹脂含有中層の上に、下記配合3に示された組成の光触媒層形成用塗布液をグラビアコーターで15g/m<sup>2</sup>の塗布量で塗布し、100℃で1分間乾燥後冷却して、1.5g/m<sup>2</sup>の光触媒層を形成した防汚性シートが得られた。

<配合3>: 光触媒防汚層処理液組成

酸化チタン含有量10重量%に相当する硝酸酸性酸化チタンゾル

を分散させた水-エタノール(50/50重量比)溶液 50重量部

酸化珪素含有量10重量%に相当する硝酸酸性シリカゾルを

分散させた水-エタノール（50/50重量比）溶液 50重量部

得られた防汚性シートの光線透過率は0.9%であった。

#### 【0029】（3）防汚性シート縫合物の作製

##### 〈1〉高周波溶着接着

前記防汚性シートの2枚を、それぞれの光触媒層が形成された面を表面として配列し、それらの隣接する側縁部分（4cm幅）を重ね合わせ、この重ね合わせた部分の間に透明塩化ビニル樹脂フィルム（0.1mm厚、4cm巾、樹脂100重量部に対する可塑剤部数50重量部）1枚を介在させ、40mm×300mmのキザ刃を具備している高周波ウエルダー（山本ビニター（株）製型番YF-7000）を用いて融着して防汚性シート縫合物を作製した。

##### 〈2〉加熱溶融接着

前記防汚性シートの光触媒層が形成された面の加熱溶融接着予定部分を、アクリル樹脂をTHF溶剤に溶解した塗布液（固形分20重量%）で予め刷毛塗り乾燥後、前記防汚性シートの2枚を、それぞれの光触媒層が形成された面を表面として配列し、それらの隣接する側縁部分（4cm幅）を重ね合わせ、バリアント型ライスター熱融着機を用いて融着して防汚性シート縫合物を作製した。

##### 〈3〉接着剤による接着

前記防汚性シートの2枚を、それぞれの光触媒層が形成

〈配合5〉： 接着保護層処理液組成

シリコン含有量3mol.%のアクリルシリコン樹脂を  
8重量%（固形分）含有するエタノール-酢酸エチル  
（50/50重量比）溶液

100重量部

ポリシロキサンとしてメチルシリケートMS51

（コルコート（株））の20%エタノール溶液

8重量部

シランカップリング剤として

γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン

1重量部

#### 【0032】実施例4

実施例3と同様にして防汚性シート及びその縫合物を作製し、前記試験に供した。但し、塩化ビニル樹脂含有中間層と接着保護層との間に下記配合6の組成の可塑剤移行防止層処理液を、塩化ビニル樹脂含有中間層上に、グ

〈配合6〉： 可塑剤移行防止層用処理液組成

アクリレン（登録商標）ペレットHBS001

（三菱レイヨン（株）製）

20重量部

トルエン-MEK（50/50重量比）（溶剤）

80重量部

試験結果を表2に示す。

#### 【0033】実施例5

実施例1と同様にして防汚性シート及びその縫合物を作製し、前記試験に供した。但し、実施例1においてカレンダーフィルム樹脂組成物の配合2を表1の配合7に変更した。光線透過率9.8%の防汚性シートを得た。試験結果を表2に示す。

#### 【0034】比較例1

された面を表面として配列し、それらの隣接する側縁部分（4cm幅）を重ね合わせ、接着剤としてエポキシ系接着剤（例えば、スコッチ・ウェルド（登録商標）住友スリーエム（株）製）を用いて接着して防汚性シート縫合物を作製した。この防汚性シートを前記試験に供した。試験結果を表2に示す。

#### 【0030】実施例2

実施例1と同様にして防汚性シート及びその縫合物を作製し、前記試験に供した。但し、実施例1において用いられたカレンダーフィルム樹脂組成物の配合2を、表1に記載の配合4に変更した。得られた防汚性シートの光線透過率は5.2%であった。試験結果を表2に示す。

#### 【0031】実施例3

実施例1と同様にして防汚性シート及びその縫合物を作製し、前記試験に供した。但し、実施例1に用いられたカレンダーフィルム樹脂組成物の配合2を、表1に記載の配合4に変更し、更に塩化ビニル樹脂含有中間層と光触媒層との間に、下記配合5の組成を有する接着保護層処理液を中間層上にグラビヤコーターで15g/m<sup>2</sup>の塗布量で塗布し、100℃で1分間乾燥後冷却して、1.5g/m<sup>2</sup>の接着保護層を形成した。光線透過率5.2%の防汚性シートを得た。試験結果を表2に示す。

ラビヤコーターで25g/m<sup>2</sup>塗布し、120℃で1分間乾燥後冷却して、アクリル樹脂層からなる5g/m<sup>2</sup>の可塑剤移行防止層を形成した。光線透過率5.2%の防汚性シートを得た。

実施例4と同様にして防汚性シート及びその縫合物を作製し、前記試験に供した。但し、実施例4のカレンダーフィルム樹脂組成物の配合4を表1の配合8に変更した（顔料（TiO<sub>2</sub>）の含有量：3重量部）。このシートの光線透過率は15.3%であって10%を越えていた。試験結果を表2に示す。

#### 【0035】比較例2

実施例1と同様にして防汚性シート及びその縫合物を作



製し、前記試験に供した。但し、実施例1のカレンダーフィルム樹脂組成物の配合2を表1の配合9に変更した(顔料(TiO<sub>2</sub>)の含有量:1重量部)。このシートの光線透過率は21.7%であって10%を越えていた。試験結果を表2に示す。

555dtex/3×555dtex/3

9×10/inch

この基布を、実施例1と同様にペースト塩化ビニル樹脂を含む配合1の樹脂組成物の溶剤希釈液中に浸漬して、基布に樹脂液を含浸し、絞り、150℃で1分間乾燥後、185℃で1分間熱処理し、基布に対し樹脂を110g/m<sup>2</sup>付着させて、目空き状の塩化ビニル系樹脂含浸基布を形成した。また、実施例1のカレンダーフィルム樹脂組成物の配合2を表1の配合10に変更した

### 【0036】比較例3

実施例1と同様にして防汚性シート及びその縫合物を製作し、前記試験に供した。但し、基布用繊維布帛を下記組織のポリエステルフィラメント平織物を用いた。

目付 120g/m<sup>2</sup>

(顔料(TiO<sub>2</sub>)の含有量:0重量部)。このシートの光線透過率は52.8%で10%を越えていた。この防汚性シートを前記試験に供した。試験結果を表2に示す。

### 【0037】

#### 【表1】

樹脂組成及び項目		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3
基布用繊維布帛		1111dtex×1111dtex 22×25					1111dtex×1111dtex 22×25		555dtex/3×555dtex/3 9×10
塩化ビニル樹脂組成	配合2	配合4				配合7	配合8	配合9	配合10
	ストレート塩化ビニル樹脂	100	100				100	100	100
	DOP(可塑剤)	55	55				55	55	55
	エポキシ化大豆油	4	4				4	4	4
	Ba-Zn系安定剤	2	2				2	2	2
顔料(TiO <sub>2</sub> )		20	10				3	1	0
可塑剤移行防止層(配合6)		なし	なし	なし	あり	なし	あり	なし	なし
接着保護層(配合5)		なし	なし	あり	あり	なし	あり	なし	なし
光触媒層(配合3)		あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり

### 【0038】

#### 【表2】

評価項目		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3
光線透過率(%)JIS K 7105		0.9		5.2		9.8	15.3	21.7	52.8
防汚性 曝露12ヶ月後(ΔE)		○(4) <sup>1</sup>	○(4)	○(3)	○(2)	○(4)	○(2)	○(3)	○(3)
接合部物性	高周波溶着接着	初期		4.0					
		剥離強度(kg/3cm)	曝露12ヶ月後(保持率%)	3.9 ○(98) <sup>2</sup> 樹脂基布間剥離	4.0 ○(100) 樹脂基布間剥離	3.8 ○(95) 樹脂基布間剥離	3.7 ○(93) 樹脂基布間剥離	3.6 ○(90) 樹脂基布間剥離	1.9 ×(48) 層間剥離
		剪断強度(kg/3cm)	曝露12ヶ月後(保持率%)	190 ○(95) <sup>2</sup> 本体破壊	184 ○(92) 本体破壊	178 ○(89) 本体破壊	190 ○(95) 本体破壊	180 ○(90) 本体破壊	92 ×(46) 接合部破壊
		初期		200					
		剥離強度(kg/3cm)	曝露12ヶ月後(保持率%)	3.6 ○(90) <sup>2</sup> 樹脂基布間剥離	3.6 ○(90) 樹脂基布間剥離	3.6 ○(90) 樹脂基布間剥離	3.5 ○(88) 樹脂基布間剥離	3.4 ○(88) 樹脂基布間剥離	1.8 ×(45) 層間剥離
	加熱溶着接着	初期		4.0					
		剥離強度(kg/3cm)	曝露12ヶ月後(保持率%)	3.6 ○(90) <sup>2</sup> 樹脂基布間剥離	3.6 ○(90) 樹脂基布間剥離	3.6 ○(90) 樹脂基布間剥離	3.5 ○(88) 樹脂基布間剥離	3.4 ○(88) 樹脂基布間剥離	1.8 ×(45) 層間剥離
		剪断強度(kg/3cm)	曝露12ヶ月後(保持率%)	176 ○(88) <sup>2</sup> 本体破壊	182 ○(92) 本体破壊	170 ○(86) 本体破壊	162 ○(83) 本体破壊	170 ○(85) 本体破壊	86 ×(43) 接合部破壊
		初期		200					
		剥離強度(kg/3cm)	曝露12ヶ月後(保持率%)	3.5 ○(88) <sup>2</sup> 樹脂基布間剥離	3.5 ○(88) 樹脂基布間剥離	3.3 ○(83) 樹脂基布間剥離	3.3 ○(83) 樹脂基布間剥離	3.3 ○(83) 樹脂基布間剥離	1.6 ×(40) 層間剥離
	接着剤による接着	初期		4.0					
		剥離強度(kg/3cm)	曝露12ヶ月後(保持率%)	3.5 ○(88) <sup>2</sup> 樹脂基布間剥離	3.5 ○(88) 樹脂基布間剥離	3.3 ○(83) 樹脂基布間剥離	3.3 ○(83) 樹脂基布間剥離	3.3 ○(83) 樹脂基布間剥離	1.6 ×(40) 層間剥離
	接着剤による接着	初期		200					
		剪断強度(kg/3cm)	曝露12ヶ月後(保持率%)	172 ○(86) <sup>2</sup> 本体破壊	168 ○(84) 本体破壊	170 ○(85) 本体破壊	170 ○(85) 本体破壊	170 ○(85) 本体破壊	84 ×(32) 接合部破壊

(注) \*1: 括弧内の数値は、ΔE値を示す。 \*2: 括弧内の数値は、保持率%を示す。

【0039】実施例1～5で得られた防汚シートは、屋外曝露12ヶ月後における防汚性において優れており（ $\Delta E = 5$ 以下）、また光線透過率が10%以下であるため、屋外曝露12ヶ月後の接合部物性も優れており、その接合部の剥離試験において曝露前の防汚性シートと同様に、樹脂-基布間において剥離し、また接合部の剪断試験においても曝露前の防汚性シートと同様に本体破壊を示し、強力保持率も80%以上であって、接合部の耐久性に優れていた。比較例1～3で得られたシートは実施例1～5で得られたシートと同等の防汚性を示したが、屋外曝露12ヶ月後の接合部物性は著しく劣ってお

り、実用に適さないシートであった。

【0040】

【発明の効果】上記の説明から明らかなように、本発明に係る防汚性シートは、優れた防汚性を示すとともに、その光線透過率が10%以下であるため、防汚性シート縫合物の接合部は、光触媒層の接合予定部を予め除去しなくても、光触媒層の紫外線エネルギーによる酸化・還元反応に対し、強い抵抗性を有し、光触媒層と接触している有機物の劣化は実質的に進行せず、接合部は耐久性に優れ、防汚性シートとして極めて有用なものであることが確認された。